

JP 4062316 A

AUG 1994

(54) MANUFACTURE OF ELECTRON EMITTING FILM AND ELECTRON
EMITTING ELEMENT

(11) 6-231678 (A) (43) 19.8.1994 (19) JP
(21) Appl. No. 5-37362 (22) 3.2.1993
(71) CANON INC (72) RYOJI FUJIWARA(5)
(51) Int. Cl.⁵ H01J9/02

PURPOSE: To make the thickness and the shape of an electron emitting film uniform, and thereby enhance both electron emitting efficiency and characteristics by holding an organic metallic film at temperature equal to or more than the melting temperature $\pm 10^{\circ}\text{C}$ of the organic metallic film, but less than decomposition temperature for a specified period of time, desirably equal to or more than one minute.

CONSTITUTION: At the time when temperature is raised up to T_b equal to or more than the decomposition temperature of an organic metal at the time of heat treatment, the temperature is kept at one equal to or more than the melting temperature $\pm 10^{\circ}\text{C}$ of the organic metal, and at the temperature of T_a which is less than the decomposition temperature of the organic metal for a definite period of time. This constitution thereby allows the organic metal formed over a substrate to be uniformly developed over the substrate so as to be made uniform, and subsequently when the developed metal is heat treated at the temperature of T_b which is equal to or more than the decomposition temperature of the organic metal, the organic metal is transformed into particulates so as to be two dimensionally formed into the condition of one layer over the substrate. This constitution thereby enables the film thickness and the shape of an electron emitting film (particulate film) to be uniform, and also enables the grain size of each particulate and a space between the particulates to be controlled in an area suitable for electrons to be emitted. Therefore, the electron emitting film and electron emitting elements which are excellent in electron emitting efficiency and electron emitting characteristics, can thereby be provided stably with excellent reproducibility kept.

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-231678

(43) 公開日 平成6年(1994)8月19日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 J 9/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7354-5E

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平5-37362

(22) 出願日 平成5年(1993)2月3日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 藤原 良治

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 岩井 久美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 坂野 嘉和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出膜及び電子放出素子の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 電子線発生装置や画像形成装置等の電子源として用いられる電子放出素子の作製方法を提供する。

【構成】 基体上の電極間に形成した有機金属膜を熱処理することにより電子放出膜を形成し電子放出素子を作製する方法において、上記熱処理時に有機金属の分解温度以上の温度まで昇温する際、有機金属の融点±10℃の温度以上且つ有機金属の分解温度未満の温度で1分以上保持した後、分解温度よりも20℃～100℃高い温度で1分以上保持する。

【効果】 電子放出膜（微粒子膜）の膜厚及び形状を均一にでき、電子放出効率及び電子放出特性に優れた素子を再現性良く安定して提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に形成した有機金属膜を熱処理することにより電子放出膜を作製する方法において、上記熱処理時に上記有機金属の分解温度以上の温度Tbまで昇温する際、有機金属の融点±10℃の温度以上且つ有機金属の分解温度未満の温度Taで一定期間保持することを特徴とする電子放出膜の作製方法。

【請求項2】 前記温度Taでの温度保持期間が、1分以上であることを特徴とする請求項1記載の電子放出膜の作製方法。

【請求項3】 前記温度Tbが、前記分解温度よりも20℃～100℃高い温度であることを特徴とする請求項1又は2記載の電子放出膜の作製方法。

【請求項4】 前記温度Tbで一定期間保持することを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の電子放出膜の作製方法。

【請求項5】 前記温度Tbでの温度保持期間が、1分以上であることを特徴とする請求項4記載の電子放出膜の作製方法。

【請求項6】 前記温度Taまでの昇温速度が、1℃/分以上であることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の電子放出膜の作製方法。

【請求項7】 前記温度Taまでの昇温速度が、該温度Taから前記温度Tbまでの昇温速度以上であることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の電子放出膜の作製方法。

【請求項8】 基体上の電極間に形成した有機金属膜を熱処理することにより電子放出素子を作製する方法において、電子放出膜を作製する際に、請求項1～7いずれかに記載の方法を用いることを特徴とする電子放出素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子線発生装置や画像形成装置等の電子源として用いられる電子放出膜及び電子放出素子の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、簡単な構造で電子の放出が得られる素子として、例えば、エム アイエリンソン (M. I. Elinson) 等によって発表された冷陰極素子が知られている [ラジオ・エンジニアリング・エレクトロン・フィジックス (Radio Eng. Electron Phys.) 第10巻、1290～1296頁、1965年]。これは、基体上に形成された小面積の薄膜に、膜内に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するもので、一般には表面伝導形放出素子と呼ばれている。この表面伝導形放出素子としては、前記エリンソン等により開発されたSnO₂ (Sb) 薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの [ジー・ディトマー: “スイン ソリド フィルムス” (G. Di

ttmer: “Thin Solid Films”) 第9巻、317頁、1972年]、ITO薄膜によるもの [エム ハートウェル アンド シージーフォンスタッド “アイイーイーイトランス” イーディーコンファレンス (M. Hartwell and C. G. Fonstad: “IEEE Trans. ED Conf.”) 519頁、1975年] 等が報告されている。

【0003】 これらの表面伝導形放出素子の典型的な素子構成を図24に示す。同図において2及び3は電気的接続を得るための電極、5は電子放出材料で形成される薄膜、1は基板、4は電子放出部を示す。従来、これらの表面伝導形放出素子においては、電子放出を行なう前に予めフォーミングと呼ばれる通電加熱処理によって電子放出部を形成する。即ち、前記電極2と電極3の間に電圧を印加する事により、薄膜5に通電し、これにより発生するジュール熱で薄膜5を局部的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部4を形成することにより電子放出機能を得ている。尚、電気的に高抵抗な状態とは、薄膜5の一部に、0.5μm～5μmの長さの亀裂を有し、かつ亀裂内がいわゆる島構造を有する不連続状態膜を言う。島構造とは一般に数十オングストロームから数ミクロンメートル径の微粒子が基板1にあり、各微粒子は空間的に不連続で電気的には連続な膜をいう。従来、表面伝導形放出素子は上述の高抵抗不連続膜に電極2、3により電圧を印加し、素子表面に電流を流すことにより、上述微粒子より電子を放出せしめるものである。

【0004】 また、本発明者らは、特開平1-200532号公報及び特開平2-56822号公報において、電極間に電子を放出せしめる微粒子を分散配置した表面伝導形放出素子を技術開示した。この電子放出素子は、(1) 高い電子放出効率が得られる。(2) 構造が簡単であるため、製造が容易である。(3) 同一基板上に多数の素子を配列形成できる。等の利点を有する素子である。これらの表面伝導形放出素子の典型的な素子構成を図25に示す。図25において、2及び3は電気的接続を得るための電極、6は電子放出せしめる微粒子が分散配置した電子放出部、1は基板である。

【0005】 以上述べた従来の表面伝導形放出素子の電気特性 (電流-電圧特性) について、図26を用いて説明するならば、従来の電子放出素子は、放出電子は一定の素子電圧 (素子に印加される電圧) Veから急激に増加し、素子電圧Vdで、例えば上記画像形成装置において画像形成するのに十分な電子線を放出し得る。また、素子電流 (素子に流れる電流) Ifは素子電圧の上昇とともに増加し、素子電圧Ve付近から増加割合が高くなる。一般にこれら従来の素子は電子放出に無関係な電流、即ち、同図に示す大きな無効電流が流れるものであるが、かかる無効電流の素子電流Ifに対する割合は、50パーセント程度にまで及ぶ場合がある。このような

無効電流の増加は、電子放出素子の駆動時の消費電力の増加、電子放出素子の発熱による電子放出特性（電子放出効率、放出電子の安定性等）を低下せしめるものである。また、上記無効電流の増加は、以下の様な問題点をも生み出す。すなわち、無効電流の大きな電子放出素子を画像形成装置等の電子源に用いた場合、

(1) 無効電流が配線電流に流れ、電圧降下が生じるために電子放出量が電子放出素子によって異なる。

(2) 無効電流が形成する画像の種類（即ち、入力される情報信号の違い）によって変化するため、配線電極での電圧降下が変化し、素子から放出される電子量が変動する。

【0006】以上の問題点は結局、形成画像のコントラスト及び鮮明性の低下、特に、形成画像が蛍光画像である場合には、蛍光画像の輝度のバラツキ、輝度変化をもたらす、画像形成装置の高精細化、大画面化が困難となり、また、消費電力の増大にもつながる。

【0007】そこで更に本発明者らは上記問題点に鑑み、特願平4-268714号において、電子放出効率、放出電子の安定性等の電子放出特性に優れ、消費電力、無効電流が極めて小さく、画像形成装置の電子源に用いた場合に形成画像のコントラスト及び鮮明性に優れた新規な電子放出素子を技術開示した。

【0008】以下に、この電子放出素子について詳述する。まず、この電子放出素子の主たる特徴部分について、図27（平面図）、図28（図27のA-A'断面図）及び図29（図28のB-B'断面図）を用いて説明する。これらの図において、1は絶縁性基体、2及び3は電極、5は電子放出領域、4は電子放出領域5よりも低抵抗の微粒子膜、6は電子放出領域5に分散配置された微粒子を示す。かかる電子放出素子は、第1に、微粒子6が分散配置された電子放出領域5と該領域5内部に電圧を印加するための電極2及び3を必須の構成要件とする。即ち、上記電子放出素子は電極2、3間に印加される電圧により電子放出領域5に電子（電流）が流れ、該電子が該領域内部の微粒子6により形成されたギャップ（微粒子同志の間隙）により該領域外へ放出されるという機構を有する素子である。尚、上記低抵抗の微粒子膜4は、電子放出領域5と電極2及び3との電気的接触をより一層向上させる目的で、配置されている。また、電子放出領域5及び微粒子膜4を構成する微粒子はいずれも導電性材料が用いられる。

【0009】また、上記の電子放出素子は上記必須の構成要件に加え、以下に述べる2つの態様を有するものである。

【0010】まず、第1の態様では、上記電子放出領域5内における、微粒子6の面積占有率が20%~75%の範囲内にある。ここで、図30及び図31は上述の電子放出素子のSEM（走査型電子顕微鏡）写真の複写図であり、図30は、図28のA-A'領域を上から観察

した場合の平面図、図31は、図29のB-B'領域を上から観察した場合の平面図、更に、図31の点線領域は、電子放出領域5をより高倍率でSEMにて観察した場合の拡大図に相当する。尚、前記微粒子の面積占有率とは、次の様に測定される値を意味する。まず、図31の点線領域で示されるように、素子の電子放出領域5内部のSEM像（STM（走査型トンネル顕微鏡）像でも良い）を、微粒子数が10個~1000個観察し得る倍率にて採り、かかるSEM像から、全面積に対し全微粒子の面積が占める割合を測定する。この測定を電子放出領域5の全領域にわたり行い、得られた測定値の平均値を算出して、これを上記微粒子の面積占有率としている。

【0011】上述の電子放出素子において、微粒子の面積占有率と上述した無効電流との関係、更には、電子放出特性との関係は次の様に考えられる。即ち、前記微粒子の面積占有率が大きすぎると、電子放出領域全体に占める前記ギャップ（微粒子同志の間隙）の割合が小さくなりすぎため、電子放出領域は連続膜としての性状を呈することとなり、連続膜を流れる電子量が大きくなると共に、放出される電子量が小さくなり、結局、素子の無効電流が大きくなってしまふ。一方、前記微粒子の占有面積が小さすぎると、上記ギャップの割合が大きくなりすぎため、電子放出のための印加電圧が大きくなるので、一度放出された電子が電極に引き戻されてしまふ現象が生じるため、この場合もまた素子の無効電流が大きくなってしまひ、また、放出される電子量も少なくなってしまうと考えられる。

【0012】更に、かかる第1の態様において、電子放出領域に分散配置される微粒子の平均粒径は、5Å~300Åの範囲に設定されていることが好ましく、特に好ましくは、5Å~80Åの範囲に設定されていることが望ましい。即ち、上記範囲に設定されていることは、極端に大きな粒径の微粒子自体に流れる無効電流をも防ぐことができ、素子全体としての無効電流をより一層低減することができる上、電子放出効率及び放出電子の安定性（特に、放出電子の揺らぎ）をも一層低減できる。

【0013】次に、第2の態様では、電子放出領域5内における微粒子6の微粒子間隔が5Å~100Åの範囲内にある。尚、前記微粒子間隔とは、図29のSで示される様に微粒子同志の間隙幅を意味し、次の様に測定される値である。まず、図31の点線領域で示されるように、素子の電子放出領域5内部のSEM像（STM（走査型トンネル顕微鏡）像でも良い）を、微粒子数が10個~1000個観察し得る倍率にて採り、かかるSEM像から、全ての微粒子間隔を測定する。この測定を電子放出領域5の全領域にわたり行い、得られた測定値の平均値を算出して、これを上記微粒子間隔としている。

【0014】上述の電子放出素子において、微粒子間隔と上述した無効電流との関係、及び、電子放出特性との

関係は、第1の態様同様に次の様に考えられる。即ち、前記微粒子の間隔が小さすぎると、電子放出領域全体に占める前記ギャップ（微粒子同志の間隙）の割合が小さくなりすぎるため、電子放出領域は連続膜としての性状を呈する。一方、前記微粒子の間隔が大きすぎると、上記ギャップの割合が大きくなりすぎるため、電子放出のための印加電圧が大きくなるので、一度放出された電子が電極に引き戻されてしまう現象が生じる。

【0015】更に、かかる第2の態様においても、前記第1の態様と同様の理由で、該電子放出領域に分散配置される微粒子の平均粒径は、5Å～300Åの範囲に設定されていることが好ましく、特に好ましくは、5Å～80Åの範囲に設定されていることが望ましい。

【0016】また、上記特願平4-268714号においては、上述したような電子放出領域における微粒子の面積占有率或いは微粒子間隔、及び微粒子粒径を得るために、有機金属化合物の熱処理を行っている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、電子放出部領域に電子放出材となる微粒子からなる膜が形成されている表面伝導形放出素子においては、電子放出領域における微粒子の面積占有率或いは微粒子間隔、及び微粒子粒径を制御することにより、電子放出効率や電子放出特性を向上できる訳であるが、従来の有機金属化合物の熱処理方法においては、必ずしも安定した制御が行なわれている訳ではない。

【0018】従って本発明の目的は、微粒子から成る電子放出膜の均一性（膜厚、微粒子径等）、再現性をより一層向上すると共に、その膜抵抗の制御を可能とする電子放出膜の作製方法、更には、電子線発生装置や画像形成装置等の電子源として用いられ、その電子放出効率や電子放出特性に優れた電子放出素子を安定して再現性良く作製する方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成するために成された本発明は、基体上に形成した有機金属膜を熱処理することにより電子放出膜を作製する方法において、上記熱処理時に上記有機金属の分解温度以上の温度T_bまで昇温する際、有機金属の融点±10℃の温度以上且つ有機金属の分解温度未満の温度T_aで一定期間保持することを特徴とする電子放出膜の作製方法であり、更には、基体上の電極間に形成した有機金属膜を熱処理することにより電子放出素子を作製する方法において、電子放出膜を作製する際に、上記の電子放出膜の作製方法を用いることを特徴とする電子放出素子の作製方法である。

【0020】先述した様な微粒子から成る電子放出膜の作製方法としては、差動排気による真空蒸着法、有機金属膜の熱分解法等が挙げられるが、均一で粒径の揃った微粒子膜を得るには後者の方が好ましく、本発明におい

ても後者の方法を用いている。

【0021】本発明に係る有機金属膜は、例えば有機溶剤、有機バインダー等に有機金属錯体を溶解、分散し、溶液中の有機金属錯体の含有量を制御した後、スピナー法、ディッピング法、スプレー法等により基体上に形成することができる。尚、基体上への有機金属錯体の形成量を制御できれば、上記溶剤等を用いることなく直接、基体上に形成してもかまわない。

【0022】上記有機金属錯体の形成量を制御することにより、後述する熱処理において作製される電子放出膜中の微粒子の粒径をある程度制御することができる。

【0023】この様にして形成した有機金属膜を熱処理することにより電子放出材となる微粒子から成る電子放出膜（微粒子膜）を作製する訳であるが、本発明者らの研究によれば、熱処理における昇温プロセスが、それによって形成される微粒子膜の形状（膜厚、微粒子径等）に非常に重要であることが判明した。

【0024】即ち、本発明においては、上記熱処理時に有機金属の分解温度以上の温度T_bまで昇温する際、有機金属の融点±10℃の温度以上且つ有機金属の分解温度未満の温度T_aで一定期間保持する。これにより、基体上に形成された有機金属が一様に基体上に展開し均一になり、次いで該有機金属の分解温度以上の温度T_bで熱処理すると、有機金属が微粒子に形成され、基体上に二次元的に一層の状態形成される。上記温度T_aでの温度保持期間には有機金属材料及び基体上への形成量等により、その必要最低限の時間は若干異なるが、1分以上であることが好ましく、1分未満であると上記材料及び形成量によっては、十分に基体上に均一に展開できなくなり、その後に形成される微粒子膜の膜厚（層数や微粒子径等）が不均一になる。

【0025】また、本発明者らの研究によれば、前記温度T_bが有機金属の分解温度よりも20℃～100℃高い温度であることが微粒子間隔の均一化や微粒子膜厚のより一層の均一化にとって重要であることが判明した。

【0026】上記温度T_bが上記範囲未満であると効率的なフォーミングが行なえない、上記範囲を超えると微粒子粒径が不均一となり、いずれの場合も極めて均一な形状を有する微粒子膜の形成を疎外する。

【0027】更に、均一な形状を有する微粒子膜の形成には、上記温度T_bに1分以上一定に保持することが好ましく、また更には、上記温度T_aまでの昇温速度が1℃/分以上であること、また、温度T_aまでの昇温速度が、温度T_aから温度T_bまでの昇温速度以上であることが好ましい。

【0028】上記の様な熱処理工程により形成される電子放出膜は、導電性微粒子から形成された膜、あるいは、これら導電性微粒子が分散されたカーボン薄膜等が挙げられる。中でも特に、その材料の具体例を挙げるならばPd、Nb、Mo、Rh、Hf、Ta、W、Re、

Ir、Pt、Ti、Au、Ag、Cu、Cr、Al、Co、Ni、Fe、Pb、Cs、Ba等の金属、LaB₆、CeB₆、HfB₄、Gd₂B₃等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、PdO、Ir₂O₃、SnO₂、Sb₂O₃等の金属酸化物、Si、Ge等の半導体、カーボン、AgMg、NiCr、PbSn等である。また、電子放出膜のシート抵抗は $1 \times 10^3 \Omega/\square$ から $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ の範囲内にあることが好ましい。

【0029】本発明に係る電子放出素子の構造は基本的には図27～図29に示したものと同一であるため、これらの図を用いて作製方法の具体例を説明する。

【0030】まず、石英基板等からなる絶縁性基体1上に電極2、3を形成する。この時の電極間隔(図27中のG)は $0.2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましい。

【0031】絶縁性基体1としては、石英基板の他にも青板、白板等のガラス基板、Al₂O₃、SiO₂、SiN等の絶縁性膜、SiO_x、SnO_x等の真空成膜等による絶縁性膜等、絶縁性を有するものであれば、どの様なものであっても構わない。

【0032】次に先述した様な有機金属錯体を溶解した溶媒を電極間に塗布し、本発明の電子放出膜の作製方法に係る熱処理をすることにより電子放出材料から成る微粒子膜4を形成する。

【0033】この様にして形成された微粒子膜4は、基体1上に二次元的に一層の状態に形成される。また、上記のごとく形成された微粒子膜は、走査型電子顕微鏡等の分析法により容易に同定できる。さらに、微粒子膜を構成する微粒子の粒径は、熱処理前の有機金属錯体の基体上への形成量によって制御することができる。さらに上記微粒子の粒径のばらつきは、先述した熱処理工程における昇温プロセスを制御することにより制御できる。

【0034】本発明の電子放出膜の作製方法を用いることにより、電子放出膜中の微粒子の粒径を $5 \text{Å} \sim 500 \text{Å}$ の範囲内に、また、平均粒径のばらつきを $\pm 20\%$ の範囲内に容易に制御し得る。

【0035】微粒子の粒径が $5 \text{Å} \sim 500 \text{Å}$ の範囲内にあることは、微粒子膜4を後述の通電処理し、電子放出部(領域)5を形成すると電子放出部(領域)5内に形成された微粒子の粒径及び該微粒子の間隔が、電子放出に適した粒径及び間隔に形成される様に作用する。さらに、微粒子膜4の微粒子の平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ の範囲内にあることは、微粒子膜4を通電処理し、電子放出部(領域)5を形成すると電子放出部(領域)5内に形成された微粒子の粒径及び該微粒子の間隔のばらつきが小さくなる様に作用する。

【0036】上記通電処理は、電極2、3間に電圧を印加することにより、微粒子膜4に電子放出部(領域)5

を形成するものである。尚、通電処理の方法は、電子放出材料を含む微粒子膜4を通電加熱により、その一部を高抵抗化して電子放出部(領域)5を形成するものや、電子放出材料を含む微粒子膜4に通電することにより、その一部を低抵抗化して電子放出部(領域)5を形成するものがあるがいずれを用いても構わない。

【0037】通電処理時に電極2、3間に印加する電圧波形は、電極の形状、微粒子膜の材質、基体の材質によって適宜設定される。

10 【0038】上記通電処理によって、微粒子膜4が構造変化を起し、電子放出部(領域)が形成される訳であるが、本発明の電子放出膜の作製方法により形成された微粒子膜は、基体面上に二次元的に一層の状態に形成されているため、通電処理時の消費電力が極めて小さく、且つ通電処理電圧のばらつきが極めて小さくなるため、通電処理により形成された亀裂、即ち電子放出部(領域)の幅が均一となり、さらに消費電力が小さいため、通電処理時の発熱量が極めて小さく、熱的影響を受けないため、基体の熱破壊がなく、それによる電子放出部の劣化がない。

20 【0039】以上の様に、本発明の電子放出素子の作製方法によれば、通電処理により形成された電子放出部(領域)の幅、及び電子放出部(領域)内の微粒子の粒径、間隔が電子放出に適した構造、且つ微粒子の粒径、間隔が均一に形成されるため、電子放出効率に優れ、電子放出特性が均一な電子放出素子を提供することができる。

30 【0040】本発明により得られる電子放出素子を電子線発生装置及び画像形成装置の電子源に適用した場合、素子間の電子放出部(領域)のばらつきがなくなるため、均一な電子放出特性を有する電子線発生装置を得られるばかりでなく、画像形成にあっても輝度むら、表示のちらつきの極めて少ない画像を形成することができる。

40 【0041】また、本発明において、有機金属錯体を熱処理し電子放出膜を形成する場合、前記微粒子膜は金属又は金属の化合物からなることが最も好ましい態様であるが、前述したような微粒子膜の構成(粒径、粒径のばらつき等)を形成できれば、有機金属錯体中に電子放出材からなる微粒子を分散、溶解して形成しても同様な効果が得られる。

50 【0042】また、有機金属錯体の熱処理時の雰囲気を制御することにより、金属、金属酸化物及び金属窒化物等の材料から成る微粒子を任意に作製することができる。

【0043】更に本発明において、微粒子膜と基体との密着性を向上させるために、基体上に低軟化点ガラス等の絶縁層を形成した後、この上に有機金属膜を形成し、その後、本発明に係る熱処理を行い、更に上記絶縁層の軟化点以上の温度で処理することにより絶縁層中に微粒

子を部分的に埋設することもできる。これにより、十分な電子放出量を得るために必要な大きな電圧を印加しても、電子放出量の変動が極めて小さく、且つ素子破壊の起こらない電子放出素子とすることができる。

【0044】具体的には、上記絶縁層として例えば酸化鉛系の低軟化点ガラスであれば、450℃に加熱、約20分程度焼成を行なうことにより、低軟化点ガラス上に配置された微粒子は、低軟化点ガラス中に侵入し、この中に完全に埋没するか、あるいは少なくとも一部が埋まる様に侵入し、いわゆるアンカー（投錨）効果によって、基体に固定され、密着性が極めて向上する。

【0045】微粒子を絶縁層中に完全に埋没するかあるいは一部分のみが埋まる様にするかは、焼成温度を設定することによって調整することができる。即ち、焼成温度が高い程、微粒子は絶縁層中に深く侵入し、埋没され易い。一方、焼成温度が低い程、微粒子は、絶縁層中に侵入しにくく、一部が露出した形で残りの部分が埋まる。

【0046】この場合、絶縁層の最表面上の微粒子が少なくとも一部分が露出していなければならないが、その下層に完全に埋没した微粒子が存在していてもかまわない。

【0047】また、絶縁層中に埋まっている微粒子の最深部の深さは、微粒子の粒子径の0.2～3倍であることが好ましく、更には0.5～1.5倍であることが望ましい。なぜならば、この範囲を超えて、微粒子が絶縁層中により深く存在している場合、通電処理により、電子放出部を形成すると、微粒子の厚みが厚いため、通電処理時に非常に大きな電流が流れて発熱するため、基体の破壊による電子放出部の劣化が発生するからである。逆に薄い場合には、いわゆるアンカー効果が認められず、密着性の向上が著しく認められないからである。

【0048】更に、微粒子を絶縁層中に完全に埋没させた後、エッチング処理を行ない、微粒子の一部を絶縁層表面に露出させてもよい。

【0049】

【実施例及び比較例】以下に実施例、比較例を示し本発明を詳しく説明する。

【0050】実施例1

本実施例では、本発明に係る有機金属膜の熱処理を図1に示されるような温度プロファイルにより行ない図27～図29に示した構成を有する電子放出素子を作製した。

【0051】本実施例における作製工程を図2を用いて説明する。

① 絶縁性基体21として石英基板を用い、これを有機溶剤により十分に洗浄後、該基体21面上に、電極22、23を形成した（図2（a）参照）。電極の材料として、Au金属を用いた。電極間隔Gは2μmとし、電極の長さ（紙面奥行き方向）を500μm、その厚さを

1000Åとした。

② 基体21上に有機パラジウム錯体（融点：100℃、分解温度：220℃）の酢酸ブチル溶液（Pd1wt%含有）をスピナー塗布した後、図1に示した温度プロファイルで空气中で加熱処理し、酸化パラジウム微粒子（平均粒径60Å）からなる微粒子膜24を形成した。ここで微粒子膜24の長さ（紙面奥行き方向）を300μmとして、電極22、23のほぼ中央に配置した（図2（b）参照）。

③ 次に、電極22と電極23の間に電圧を印加し、微粒子膜24を通電処理（フォーミング処理）することにより電子放出領域25を形成した（図2（c）参照）。フォーミング処理の電圧波形を図3に示す。

【0052】図3中、T₁及びT₂は電圧波形のパルス幅とパルス間隔であり、本実施例ではT₁を1.0ミリ秒、T₂を10ミリ秒とした。また、フォーミング処理は約1×10⁻⁶torrの真空雰囲気下で行った。

【0053】この様にして形成した電子放出領域25を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化パラジウム微粒子からなる微粒子膜24間に平均粒径30Åのパラジウム微粒子が形成されていた。

【0054】上記工程で同様の素子を500素子作製し、図4に示される評価装置を用いて電子放出特性を測定した。

【0055】図4において、31は素子に電圧を印加するための電源、30は素子電流I_fを測定するための電流計、34は素子より発生する放出電流I_eを測定するためのアノード電極、33はアノード電極34に電圧を印加するための高圧電源、32は放出電流を測定するための電流計である。ここで、上記素子電流とは、電流計30によって測定される電流量であり、また、上記放出電流とは、電流計32により測定される電流量である。電子放出素子の上記素子電流、放出電流の測定にあたっては、素子電極22、23に電源31と電流計30とを接続し、該電子放出素子の上に電源33と電流計32とを接続したアノード電極34を配置し、真空度1×10⁻⁷torrの環境下で行う。

【0056】本実施例では、素子電圧（V_f）＝14V、アノード電圧（V_a）＝2kV下での各素子の素子電流（I_f）、放出電流（I_e）及び電子放出効率（η＝I_e/I_f）の頻度分布を測定した。その結果を図5に示す。尚、図5（a）は素子電流の頻度分布、図5（b）は放出電流の頻度分布、図5（c）は電子放出効率の頻度分布を示している。

【0057】比較例1

実施例1において、有機パラジウム錯体の熱処理を図6に示される温度プロファイルにより行った以外は全く同様にして電子放出素子を500素子作製し、実施例1と同様にして電子放出特性を測定した。その結果を図7に示す。図7と実施例1の測定結果の図5との比較から明

らかなように、熱処理時に有機パラジウム錯体の融点温度で一定期間保持することにより、素子間の電子放出特性のばらつきを低減できることが理解される。

【0058】また、本発明者らが行った数多くの実験では、有機金属の材料や基体上への有機金属の形成量によらず、上記温度保持期間が1分以上であればほぼ均一な素子特性が得られた。

【0059】比較例2

実施例1において、有機パラジウム錯体の熱処理を図8に示される温度プロファイルにより行った以外は全く同様にして電子放出素子を500素子作製し、実施例1と同様にして電子放出特性を測定した。その結果を図9に示す。

【0060】図9と実施例1の測定結果の図5との比較から明らかなように、熱処理時における室温から有機パラジウム錯体の融点温度までの昇温速度が速い方が、素子の均一性にとって、より一層有効に作用することが理解される。

【0061】また、本発明者らが行った数多くの実験では、有機金属の材料によらず、有機金属の融点 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ の温度以上且つ有機金属の分解温度未満の温度Taまでの昇温速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、更に好ましくは、この昇温速度が、上記温度Taから有機金属の分解温度以上の温度Tbまでの昇温速度以上であれば、より一層均一な素子特性が得られた。

【0062】実施例2

本実施例の電子放出素子は次の方法で作製された。

① 実施例1と同様にして絶縁性基体上に一对の電極を作製した。

② 実施例1と同様にして、基体上に有機パラジウム錯体の酢酸ブチル溶液をスピナー塗布した後、還元雰囲気（水素ガスと N_2 ガスの混合ガス）中で図1に示した温度プロファイルを用い加熱処理を行ない、金属パラジウム微粒子（平均粒径 30\AA ）からなる微粒子膜を形成した。微粒子膜のシート抵抗値は $3 \times 10^3 \Omega/\square$ であった。

③ 上記②で作製した金属パラジウム微粒子膜に図3に示したような電圧波形のフォーミング処理を施すことにより、本実施例の電子放出素子を作製した。

【0063】上記工程で同様の素子を500素子作製し、実施例1と同様な評価をしたところ、素子電流、放出電流、電子放出効率共に図5とほぼ同等な頻度分布となった。

【0064】実施例3

本実施例の電子放出素子は以下の方法で作製された。

① 実施例1と同様にして絶縁性基体上に一对の電極を作製した。

② 実施例1と同様にして、基体上に有機パラジウム錯体の酢酸ブチル溶液をスピナー塗布した後、真空槽に N_2 ガスを $4 \times 10^{-2} \text{ torr}$ 導入し、RF放電を誘起し

て窒素プラズマを起こした。前記 N_2 プラズマ雰囲気下において、図1に示した温度プロファイルを用い加熱処理を行ない、窒化パラジウム微粒子からなる微粒子膜を形成した。微粒子膜のシート抵抗は $2 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

③ 上記②で作製した微粒子膜に図3に示したような電圧波形のフォーミング処理を施すことにより、本実施例の電子放出素子を作製した。

【0065】上記工程で同様の素子を500素子作製し、実施例1と同様な評価を行ったところ、素子電流、放出電流、電子放出効率共に図5とほぼ同様な頻度分布となった。

【0066】実施例4

本実施例の電子放出素子は次の方法で作製された（作製工程は図2を参照）。① 実施例1と同様にして絶縁性基体21上に一对の電極22、23を作製した。

② 有機白金錯体（融点： 190°C 、分解温度： 400°C ）の酢酸ブチル溶液をスピナー塗布した後、図10に示す温度プロファイルで空気中で加熱処理し、白金微粒子（粒径 $20\text{\AA} \sim 100\text{\AA}$ ）からなる微粒子膜24を形成した。ここで微粒子膜24の長さ（紙面奥行き方向）を $300\mu\text{m}$ として、電極22、23のほぼ中央に配置した。

③ 次に電極22と電極23の間に電圧を印加し、微粒子膜24をフォーミング処理することにより電子放出領域25を形成した。

【0067】フォーミング処理は約 $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ の真空雰囲気下、 10V の直流電圧連続印加により行った。

【0068】上記工程で同様の素子を500素子作製し、 $1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ の真空下にて実施例1と同様の評価を行ったところ、図11に示されるような結果が得られた。尚、図11(a)は素子電流の頻度分布、図11(b)は放出電流の頻度分布、図11(c)は電子放出効率の頻度分布を示している。

【0069】以上の結果から、本実施例の各素子はほぼ均一な素子特性を有している。

【0070】実施例5

本実施例の電子放出素子は次の方法で作製された（作製工程は図2を参照）。

① 実施例1と同様にして絶縁性基体21上に一对の電極22、23を作製した。

② 有機ルテニウム錯体（融点：約 310°C 、分解温度：約 420°C ）の酢酸ブチル溶液をスピナー塗布した後、図12に示す温度プロファイルで空気中で加熱処理し、ルテニウム微粒子（粒径 $20\text{\AA} \sim 100\text{\AA}$ ）からなる微粒子膜24を形成した。

③ 上記②で作製した微粒子膜24に $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ の真空雰囲気中で 10V の直流電圧連続印加によるフォーミング処理を施すことにより、電子放出素子を作製

した。

【0071】上記工程で同様の素子を500素子作製し、実施例4と同様な評価を行ったところ、素子電流、放出電流、電子放出効率共に図11とほぼ同等な頻度分布となった。

【0072】実施例6

本実施例では、本発明により作製した電子放出膜（微粒子膜）の均一性についての評価を行った。

【0073】本実施例における微粒子膜の作製方法を図13の作製工程図を用いて説明する。

① 絶縁性基体131として石英基板を用い、これを有機溶剤により十分に洗浄後、金属クロム132を200Åの厚みで蒸着した（図13（a）参照）。その後、ポジ型レジストで $200\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ のパターンを形成しCrをウェットエッチした後、レジストを剥離し、 $200\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ の穴のあいたクロムマスク132'を形成した。

② 基体131上に有機パラジウム錯体の酢酸ブチル溶液をスピナー塗布した後、図1に示した温度プロファイルで真空中で加熱処理をした。この操作を2度繰り返して、酸化パラジウム微粒子からなる微粒子膜133を形成した（図13（c）参照）。次に、Crをエッチアウトし、パターン状の酸化パラジウム微粒子133'を形成した。

【0074】この様にして作製したパターン状酸化パラジウム微粒子膜の膜厚を触針式膜厚計α-ステップ250（TENCOR製）にて測定したところ、図14のようになった。図14において、dの値が20Å以上のものを「うねり」と称して、 $40\mu\text{m}$ スキャン中の「うねり」の数を、上記作製法と同様にして作製した500個のパターン状酸化パラジウム微粒子膜について測定し、その頻度を図15（a）に示す。

【0075】比較例3

実施例6において、有機パラジウム錯体の熱処理を図6に示した温度プロファイルにより行った以外は全く同様にしてパターン状酸化パラジウム微粒子膜を500個作製し、実施例6と同様にして $40\mu\text{m}$ スキャンあたりの「うねり」の頻度を測定した。

【0076】その結果を図15（b）に示す。

【0077】比較例4

実施例6において、有機パラジウム錯体の熱処理を図8に示した温度プロファイルにより行った以外は全く同様にしてパターン状酸化パラジウム微粒子膜を500個作製し、実施例6と同様にして $40\mu\text{m}$ スキャンあたりの「うねり」の頻度を測定した。

【0078】その結果を図15（c）に示す。

【0079】実施例6及び比較例3、4の結果から明らかのように、本発明により作製される微粒子膜は平滑性に富み、ほぼ均一な膜厚に形成されており、パターンニングによってもその均一性が保持される。

【0080】実施例7

実施例2～5の作製方法②において、実施例6と同様にして金属あるいは金属化合物からなる微粒子膜をパターン化し、パターン状微粒子膜を500個作製し、実施例6と同様にして $40\mu\text{m}$ あたりの「うねり」の頻度を測定したところ、実施例6と同様の均一性が得られた。

【0081】実施例8

本実施例の微粒子膜は以下の方法で作製された。

① 実施例6と同様にして絶縁性基体上にクロムマスクを形成した。

② 基体上に有機パラジウム錯体の酢酸ブチル溶液をスピナー塗布した後、図1に示した温度プロファイルで真空中で加熱処理をした。本実施例では、上記操作を1～4回行うことにより、4種類の微粒子膜を形成し、その後Crをエッチアウトし、パターン状酸化パラジウム微粒子膜とした。

【0082】この様にして作製した4種類のパターン状酸化パラジウム微粒子膜をSEM及びSTMにより観察したところ、各々の微粒子膜は全て一層であったが、その膜厚は図16に示される結果となった。図16から、有機パラジウム錯体の塗布、熱処理を繰り返すことにより、微粒子の粒径を大きくでき、粒径を制御できることが確認された。

【0083】実施例9

本実施例の電子放出素子の通電処理前の平面図とその断面図を図17に示し、通電処理後の平面図とその断面図を図18に示す。図17及び図18において171は絶縁性基体、172及び173は電極、174は微粒子膜、175は電子放出部（領域）を示す。本実施例の電子放出素子は、以下の様に作製された。

① 絶縁性基体171として石英基板を用い、有機溶剤等により充分洗浄し、真空蒸着技術、フォトリソグラフィ技術により電極172、173を形成した。電極の材料としては導電性を有するものであればどのようなものであっても構わないが、本実施例では、ニッケル（Ni）金属を用いて形成した。電極間隔は $2\mu\text{m}$ とし、電極の長さは $300\mu\text{m}$ とし、膜厚は 1000Å とした。

② 次に、有機ルテニウム錯体を酢酸nブチル溶剤に10wt%の割合で分散、溶解した溶液を用い、有機ルテニウム錯体溶液を塗布したくないところには、テープ、又はレジスト膜を設け、その後、スピナー法で絶縁性基体171上に塗布する。次に、テープ又はレジスト膜を剥離することにより所定の位置に有機ルテニウム膜を形成する。ついで、図12に示した温度プロファイルの様に有機ルテニウム錯体の融点が約 310°C 、分解温度が約 420°C であるため、融点から分解温度以下の温度と保持時間を $350^\circ\text{C}-30\text{min}$ とし、分解温度以上の温度と保持時間を $480^\circ\text{C}-20\text{min}$ とし大気中で熱処理し、ルテニウム（Ru）微粒子（粒径 $60\text{Å}-80\text{Å}$ 、平均粒径 70Å 、平均粒径のばらつき $\pm 14\%$ ）か

らなる微粒子膜174を形成した。

③ 次に、電極172及び173の間に電圧を印加し微粒子膜174を通電処理し、電子放出部（領域）175を作成したところ、電子放出部（領域）175の幅約0.1 μ m、電子放出部（領域）175内に形成された微粒子の粒径30 \AA ~40 \AA 、微粒子の間隔5 \AA ~20 \AA で形成された。

④ 次に、上記電子放出素子を 1×10^{-5} torrの真空下にて、電極172及び173の間に電圧14Vを印加したところ、複数の素子において良好な電子放出特性が確認され、更には各素子間の電子放出素子のばらつきが非常に少なかった。

【0084】以上の様に、本発明により作製される本実施例の電子放出素子は、その電子放出膜（微粒子膜）中の微粒子が、電子放出に適した粒径及び間隔に制御されると共に、その平均粒径のばらつきが小さいため、通電処理電圧のばらつきが極めて小さく、電子放出部の幅が均一となり、優れた電子放出特性が得られると共に、複数の素子間において、その特性が均一となる。

【0085】実施例10

本実施例の電子放出素子は、実施例9において微粒子膜174の形成に、有機ルテニウム錯体を酢酸nブチル溶剤に20wt%の割合で分散、溶解した溶液を用いた以外は、実施例9と同様に作製した。

【0086】本実施例の電子放出素子は微粒子膜174中のルテニウム（Ru）微粒子の粒径は130 \AA ~180 \AA （平均粒径155 \AA 、平均粒径のばらつき $\pm 16\%$ ）であり、通電処理により作成された電子放出部（領域）175の幅約0.2 μ m、電子放出部（領域）175内に形成された微粒子の粒径60 \AA ~90 \AA 、微粒子の間隔5 \AA ~30 \AA で形成された。本実施例の電子放出素子を実施例9と同様に電子放出させたところ、実施例9と同様に良好な結果を得た。

【0087】比較例5

実施例9において、微粒子膜をガスデポジション法によりルテニウム（Ru）微粒子の粒径30 \AA ~300 \AA （平均粒径165 \AA 、平均粒径のばらつき $\pm 80\%$ ）の範囲で複数層形成した以外、実施例9と同様にして電子放出素子を作製した。

【0088】本比較例で作製した電子放出素子の断面図を図19に示す。

【0089】本素子は通電処理により電子放出部（領域）の幅が約0.1 μ mから約0.25 μ mとばらついており、電子放出部（領域）内に形成された微粒子の粒径10 \AA ~160 \AA 、微粒子の間隔5 \AA ~60 \AA で形成された。

【0090】本素子を実施例9と同様に電子放出させたところ、電子の放出は得られたが、良好な特性を得ることができなかった。

【0091】以上の様に、有機金属膜を用いず本発明

に係る熱処理を行っても、良好な電子放出膜（微粒子膜）が得られないことがわかる。

【0092】実施例11

本実施例の電子放出膜（微粒子膜）として有機パラジウム錯体を用いて、酸化パラジウム微粒子膜を作製した。以下にその作製手順を述べる。

① 酢酸、硝酸、パラジウムブラックの混合物を硝酸のすべてが消費されるまで還流する。その後、反応パラジウムを濾過で除き、減圧下で酢酸を留去し残渣をジクロロメタン-ヘキサンより再結晶して、赤色微結晶[Pd(OAc)₂]・H₂Oを得た。DTAより分解温度を測定したところ235℃であった。

② ①で得た微結晶を酢酸nブチルで溶解し、Pd含量がおよそ10g/lの有機パラジウム溶液を作製した。

③ ②の溶液を絶縁性基体上にスピナー塗布した後、図1に示した温度プロファイルで空気中で加熱処理し、酸化パラジウム微粒子（平均粒径60 \AA ）からなる微粒子膜を形成した。

【0093】図20は上記作製手順で作製したPdO微粒子膜の断面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真の模式図である。

【0094】同図において、201は絶縁性基体であるところの石英基板、202はPdO微粒子である。PdO微粒子の粒径は図20から判断したところ、50 \AA ~70 \AA であった。

【0095】本実施例で作製した微粒子膜の膜厚および形状を触針式膜厚計 α -ステップ250（TENCOR製）にて測定したところ、図21に示すような結果が得られた。同図においてスキャン幅25 μ m以降が微粒子膜部分を示している。また、該微粒子膜の4端子法によるシート抵抗は $5.0 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0096】実施例12

実施例11において、空気中での加熱処理を、図1に示した温度プロファイル中、有機パラジウムの分解温度（235℃）以上での保持温度を300℃にかえて260℃で行った以外は、実施例11と同様にして微粒子膜を作製した。

【0097】実施例11と同様にして、微粒子膜の膜厚及び形状を測定したところ、実施例11とほぼ同様であった。

【0098】また、微粒子膜のシート抵抗は $5.8 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0099】実施例13

実施例11において、空気中での加熱処理時に、図1に示した温度プロファイル中、300℃での加熱処理に続いて330℃の空气中に20分放置した以外は、実施例11と同様にして微粒子膜を作製した。

【0100】実施例11と同様にして、微粒子膜の膜厚及び形状を測定したところ、実施例11とほぼ同様であ

10

20

30

40

50

った。

【0101】また、微粒子膜のシート抵抗は $3.4 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0102】比較例6

実施例11において、空気中での加熱処理を、図1に示した温度プロファイル中、有機パラジウムの分解温度(220℃)以上での保持温度を300℃にかえて400℃で行った以外は、実施例11と同様にして微粒子膜を作製した。

【0103】実施例11と同様にして、微粒子膜の膜厚及び形状を測定したところ、図22に示すような結果が得られた。同図においてスキャン幅 $37 \mu\text{m}$ 以降が微粒子膜部分を示している。

【0104】また、微粒子膜のシート抵抗は $9.5 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0105】実施例11～13、比較例6の結果から、有機パラジウムの熱処理において、分解温度以上での分解処理時の温度が、これにより形成される微粒子膜の均一性に大きく影響しているのがわかる。

【0106】実施例14

本実施例の微粒子膜は次の方法で作製された。

① 実施例11の①において合成した $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 、 H_2O の母液を濃縮して、黄色の細かい針状結晶 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ を得た。DTAより分解温度を測定したところ205℃であった。

② ①で得た微結晶を実施例11の②と同じ方法で処理し、有機パラジウム溶液を作製した。

③ 実施例11の③と同じ方法で上記有機パラジウム溶液を基体上に塗布後、図1に示した温度プロファイルで空気中で加熱処理をして微粒子膜を形成した。

【0107】上記作製手順で作製した微粒子膜の膜厚及び形状は、実施例11とほぼ同様、図21に示したような結果となり、シート抵抗は $5.4 \times 10^4 \Omega/\square$ であった。

【0108】また、上記有機パラジウム塗布後、実施例12と同様に加熱処理したものの結果も同様であった。

【0109】比較例7

実施例14において、空気中での加熱処理を、図1に示した温度プロファイル中、有機パラジウムの分解温度(205℃)以上での保持温度を300℃にかえて400℃で行った以外は、実施例14と同様にして微粒子膜を作製した。

【0110】この様にして作製した微粒子膜の膜厚及び形状を測定したところ、比較例6と同様、図22に示したような結果となった。

【0111】また、微粒子膜のシート抵抗は $4 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0112】実施例15

本実施例の微粒子膜は次の方法で作製された。

① 市販の有機パラジウム-酢酸n-ブチル溶液(奥野

製薬工業(株)製CCP-4230)を絶縁性基体上にスピナー塗布した。尚、上記有機パラジウム溶液の分解温度は約230℃である。

② 上記基体を図1に示した温度プロファイルで空気中で加熱処理して微粒子膜を形成した。

【0113】上記作製手順で作製した微粒子膜の膜厚及び形状は、実施例11とほぼ同様、図21に示したような結果となり、シート抵抗は $5.0 \sim 6.0 \times 10^4 \Omega/\square$ の範囲であった。

10 【0114】また、上記有機パラジウム塗布後、実施例12と同様に加熱処理したものの結果も同様であった。

【0115】比較例8

実施例15において、空気中での加熱処理を、図1に示した温度プロファイル中、有機パラジウムの分解温度(約230℃)以上での保持温度を300℃にかえて400℃で行った以外は実施例15と同様にして微粒子膜を作製した。

20 【0116】この様にして作製した微粒子膜の膜厚及び形状を測定したところ、比較例6と同様、図22に示したような結果となった。

【0117】また、微粒子膜のシート抵抗は $3 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0118】実施例11～15、比較例6～8の他にも、本発明者らが行った数多くの実験によれば、上記分解処理時の温度が有機金属の分解温度よりも20℃～100℃高い温度であることが、微粒子膜の均一性にとって非常に好ましいことがわかった。

【0119】実施例16

30 本実施例では、本発明による微粒子膜と基体との密着性を向上させたものである。

【0120】本実施例の電子放出素子の平面図を図23(a)に示し、そのA-A'断面図を図23(b)に示した。同図において、231はソーダライムガラス基板、232は酸化鉛系低軟化点ガラスコーティング膜、233及び234は電極、235は微粒子膜を示す。本実施例の電子放出素子は以下の様に作製された。

① ソーダライムガラス基板231上に、絶縁層232として酸化鉛系低軟化点ガラス膜を約 $30 \mu\text{m}$ の厚さにコーティングにより形成した。

40 【0121】さらに絶縁層232上に電極233、234を形成した。尚、電極の材料としてNi金属を用いた。電極間隔(図23(a)中のG)は $4 \mu\text{m}$ とし、膜厚は 1000 \AA とした。

② 次に、所望の位置にスピナー法により、有機パラジウム(奥野製薬(株)製、CCP-4230)を塗布した後、図1に示した温度プロファイルで空気中で加熱処理をして酸化パラジウム(PdO)微粒子(平均粒径 60 \AA)からなる微粒子膜235を形成した。

③ 続いて、450℃、20分大気焼成を行なって、微粒子237を絶縁層232の表面に埋め込んだところ、

図23(b)に示す様に、微粒子237は表面に一部を露呈し、残りの部分が埋まっていた。その後、通電処理、すなわち電極233及び234の間に電圧を印加してフォーミング処理を行なったところ、図23(c)に示される様に電子放出部236が形成された。

【0122】この様にして作成した素子は、微粒子と基体との密着性が極めて向上しており、 1×10^{-3} Paの真空下において、電極233及び234の間に充分な電子放出量を得るための電圧を印加したところ、電子放出部236より放出される電子の変動量が極めて小さくなることが確認された。

【0123】尚、絶縁層232となる低軟化点ガラスから成る膜の成膜方法としては、液体コーティング焼成法の他にも、印刷焼成法、真空堆積法等を用いることができる。

【0124】また、低軟化点ガラス材料としては、基板231の材料の歪点温度よりも、その軟化点温度が低く、かつ基板と熱膨張係数が近似しているものが良い。一般に酸化鉛系の低軟化点ガラスは軟化点が400℃前後にあり、熱膨張係数も一般的に使用されているソーダライムガラス基板のそれに近似している。

【0125】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、有機金属膜の融点 $\pm 10^\circ\text{C}$ の温度以上且つ分解温度未満の温度Taで一定期間、好ましくは1分間以上保持することにより、基体上に有機金属を一様に展開し、その後、分解温度以上、好ましくは分解温度よりも20℃～100℃高い温度Tbで熱処理することにより、電子放出膜（微粒子膜）の膜厚及び形状を均一にできると共に、微粒子の粒径及び微粒子間隔を電子放出に適した領域に制御でき、電子放出効率及び電子放出特性に優れた電子放出膜及び電子放出素子を再現性良く安定して提供することができる。

【0126】また、上記温度Taまでの昇温速度を1℃/分以上、更に好ましくは、この昇温速度が、上記温度Taから上記温度Tbまでの昇温速度以上にすることにより、より一層均一な素子特性が得られる。

【0127】本発明により得られる電子放出素子を電子線発生装置及び画像形成装置の電子源に適用した場合、素子間の電子放出部（領域）のばらつきがなくなるため、均一な電子放出特性を有する電子線発生装置を得られるばかりでなく、画像形成にあたっては輝度むら、表示のちらつきの極めて少ない画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機金属膜の熱処理に用いた温度プロファイルの例である。

【図2】本発明における電子放出素子の作製工程図の例である。

【図3】実施例においてフォーミング処理時に用いた電

圧パルス波形図である。

【図4】実施例において電子放出素子の電子放出特性の測定に用いた装置の概略構成図である。

【図5】実施例において作製した複数の電子放出素子の電子放出特性のばらつきを示す図である。

【図6】比較例において有機金属膜の熱処理に用いた温度プロファイルである。

【図7】比較例において作製した複数の電子放出素子の電子放出特性のばらつきを示す図である。

【図8】比較例において有機金属膜の熱処理に用いた温度プロファイルである。

【図9】比較例において作製した複数の電子放出素子の電子放出特性のばらつきを示す図である。

【図10】本発明に係る有機金属膜の熱処理に用いた温度プロファイルの例である。

【図11】実施例において作製した複数の電子放出素子の電子放出特性のばらつきを示す図である。

【図12】本発明に係る有機金属膜の熱処理に用いた温度プロファイルの例である。

【図13】実施例においてパターン状酸化パラジウム微粒子膜を作製した際の作製工程図である。

【図14】実施例において作製したパターン状酸化パラジウム微粒子膜の形状を触針式膜厚計により測定した結果を示す図である。

【図15】実施例及び比較例において作製したパターン状酸化パラジウム微粒子膜の均一性（うねりの頻度）を示す図である。

【図16】実施例8において作製した微粒子膜の、微粒子径と塗布焼成回数との関係を示す図である。

【図17】実施例9において作製した電子放出素子の平面図及び断面図である。

【図18】実施例9において作製した電子放出素子の平面図及び断面図である。

【図19】比較例5において作製した電子放出素子の平面図及び断面図である。

【図20】実施例11で作製した微粒子膜の断面のSEM像の模式図である。

【図21】実施例において作製した微粒子膜の形状を触針式膜厚計により測定した結果を示す図である。

【図22】比較例において作製した微粒子膜の形状を触針式膜厚計により測定した結果を示す図である。

【図23】実施例16において作製した電子放出素子の平面図及び断面図である。

【図24】従来例の電子放出素子を示す概略構成図（平面図）である。

【図25】従来例の電子放出素子を示す概略構成図（平面図）である。

【図26】従来例の電子放出素子の電流－電圧特性を示す図である。

【図27】電子放出素子の概略構成図（平面図）であ

る。

【図28】図27のA-A'断面図である。

【図29】図28のB-B'断面図である。

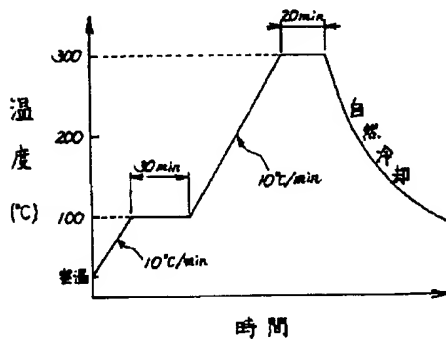
【図30】電子放出素子の電子顕微鏡写真の模写図（平面図）である。

【図31】図30の電子放出素子の電子放出領域の拡大電子顕微鏡写真の模写図（平面図）である。

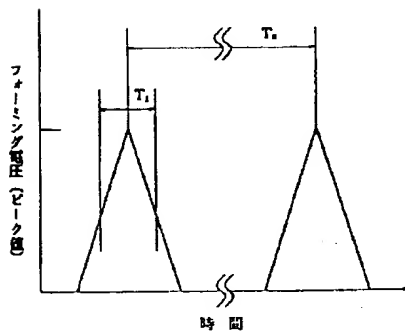
【符号の説明】

- 21 絶縁性基体
- 22, 23 電極
- 24 微粒子膜
- 25 電子放出領域
- 30 電流計
- 31 電源
- 32 電流計
- 33 電源
- 34 アノード電極
- 131 絶縁性基体
- 132 クロム

【図1】

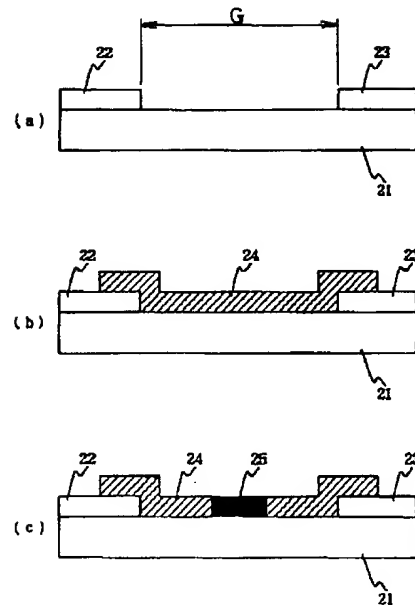


【図3】

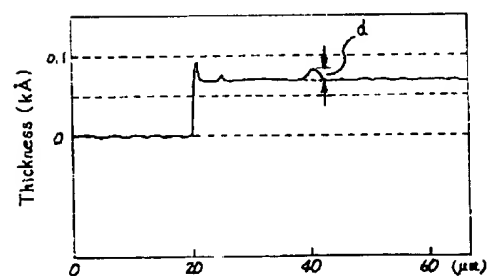


- 132' クロムマスク
- 133 酸化パラジウム微粒子
- 171 絶縁性基体
- 172, 173 電極
- 174 微粒子膜
- 175 電子放出領域
- 201 絶縁性基体
- 202 PdO微粒子
- 231 ソーダライムガラス基板
- 10 232 酸化鉛系低軟化点ガラス
- 233, 234 電極
- 235 微粒子膜
- 236 電子放出領域
- 237 微粒子
- 1 基板
- 2, 3 電極
- 4 電子放出部
- 5 薄膜
- 6 微粒子

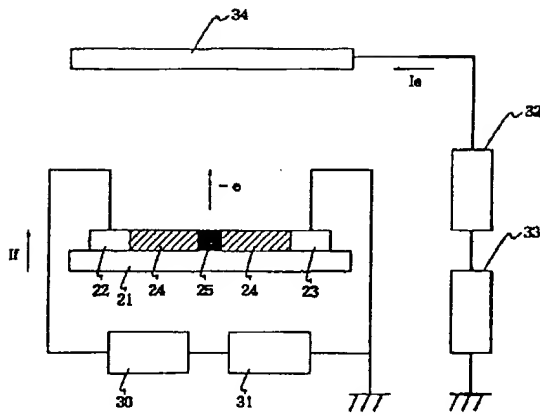
【図2】



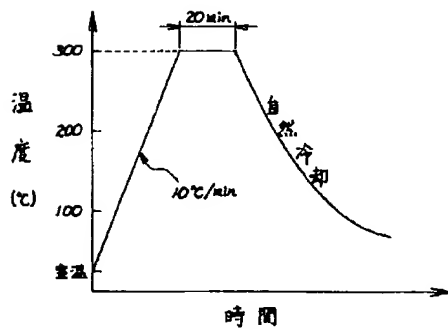
【図14】



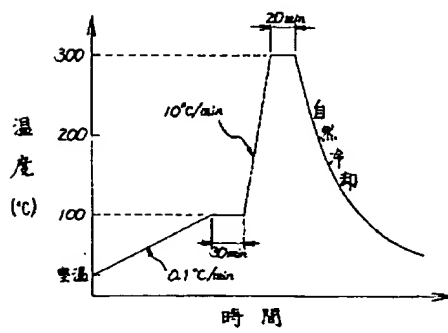
【図4】



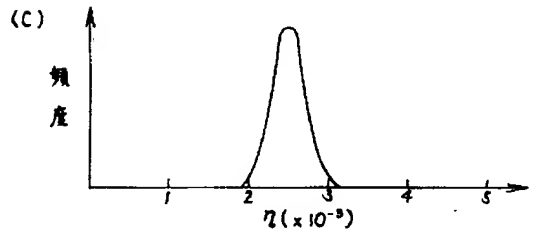
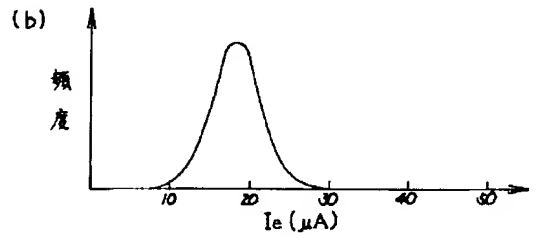
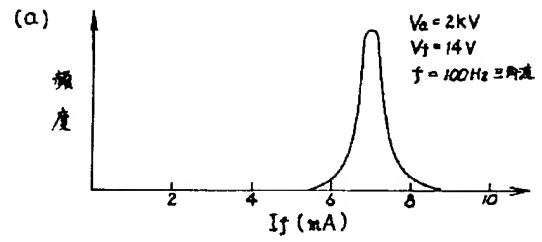
【図6】



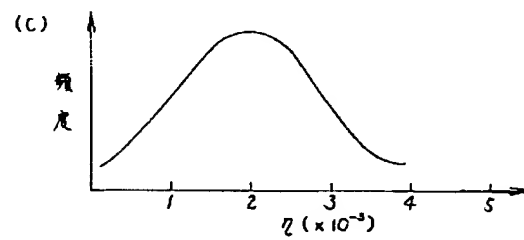
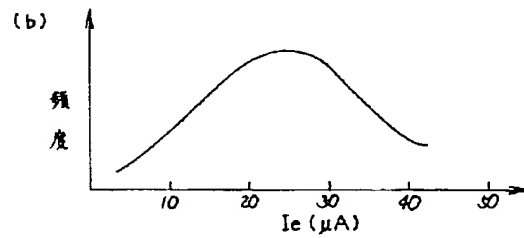
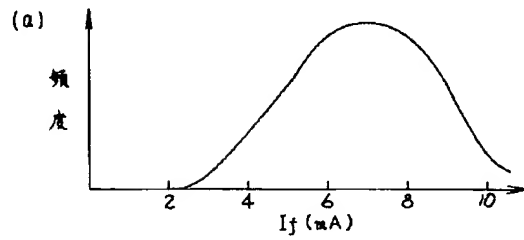
【図8】



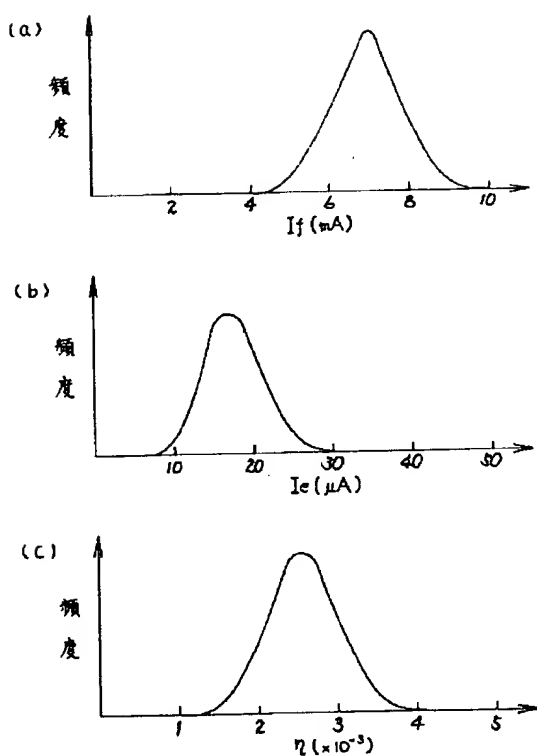
【図5】



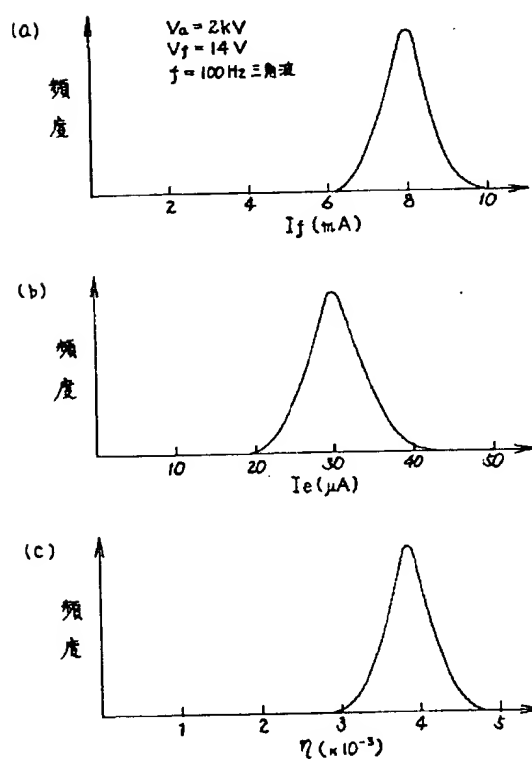
【図7】



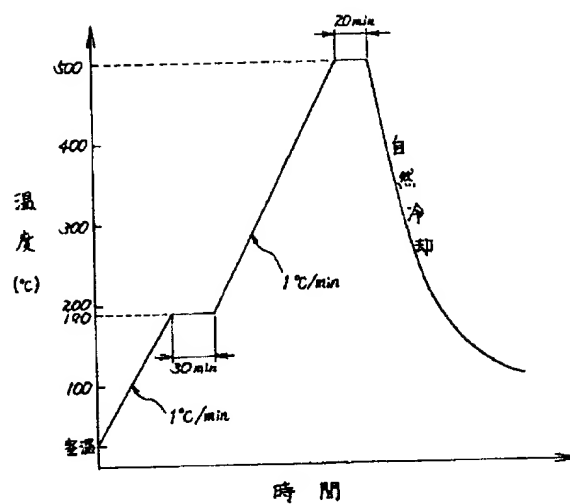
【図9】



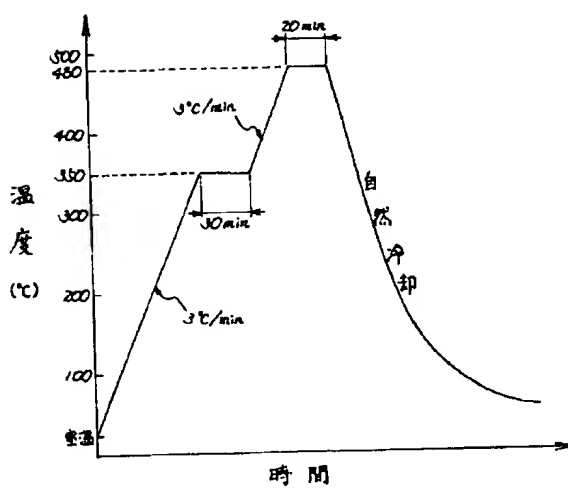
【図11】



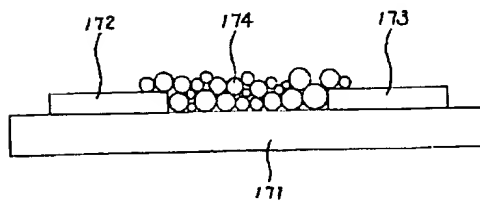
【図10】



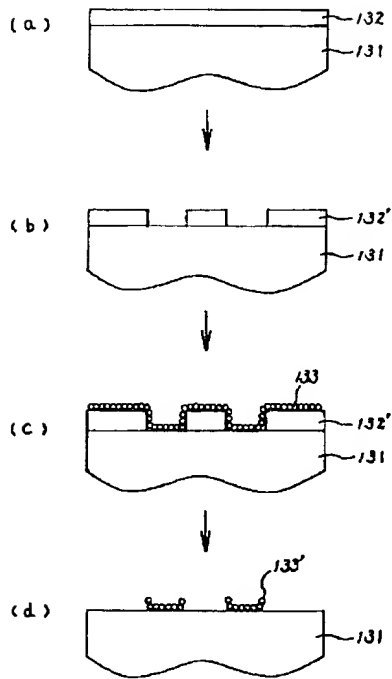
【図12】



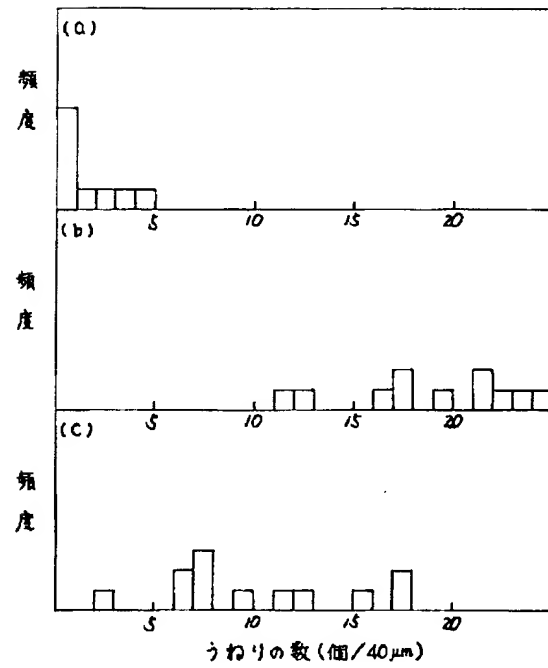
【図19】



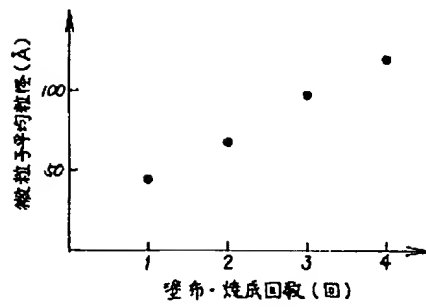
【図13】



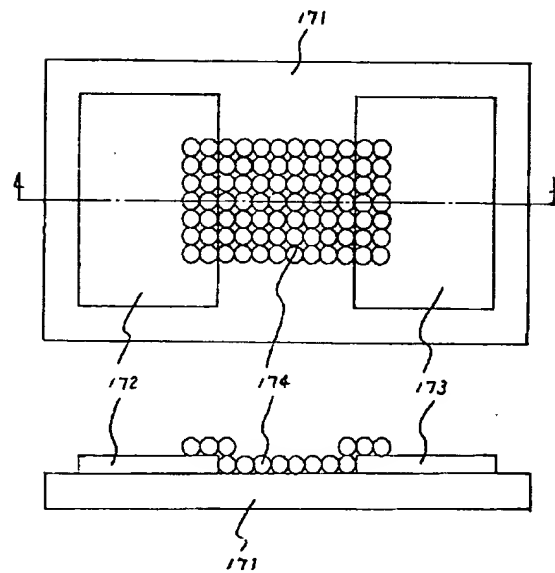
【図15】



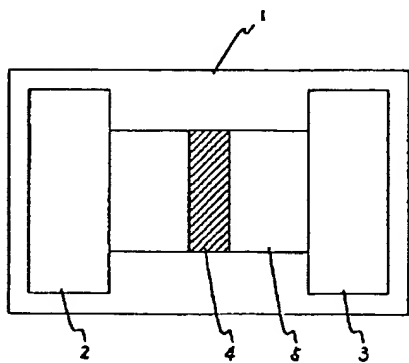
【図16】



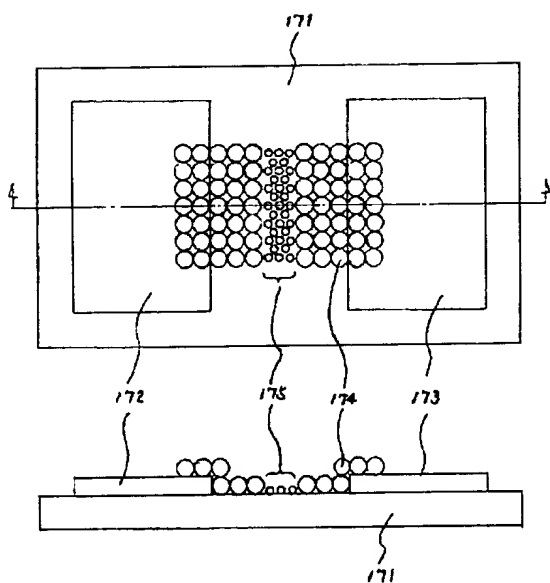
【図17】



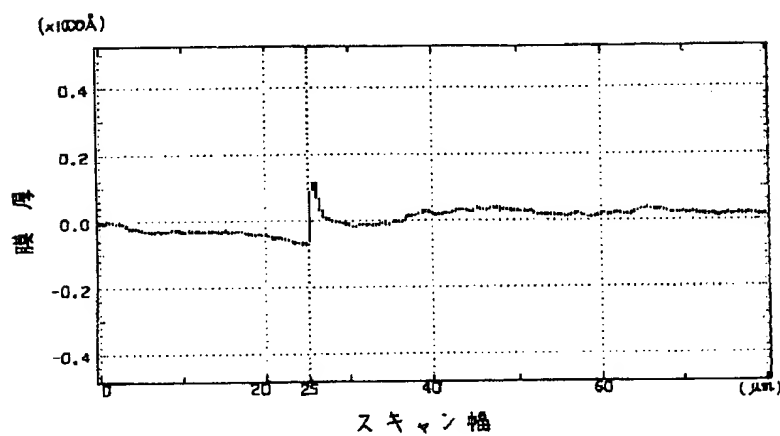
【図24】



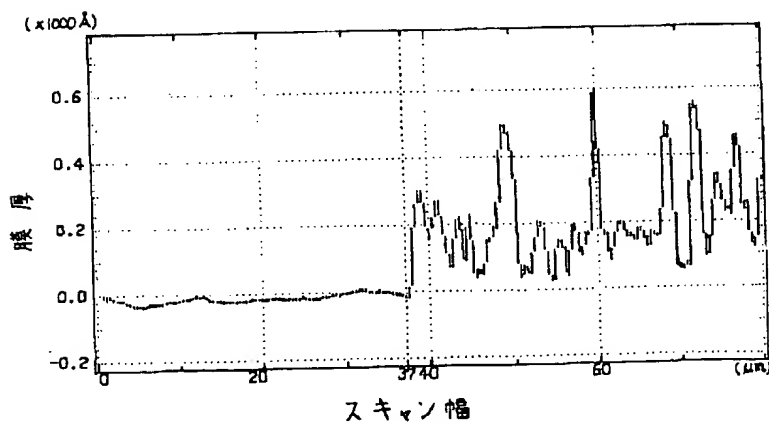
【図18】



【図21】

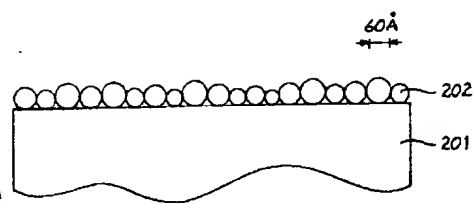


【図22】

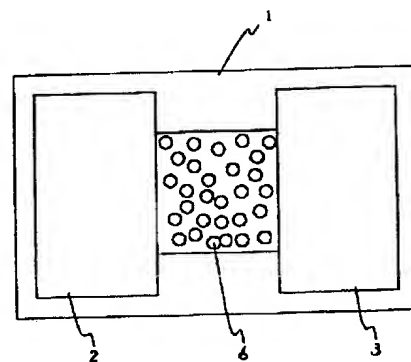


スキャン幅

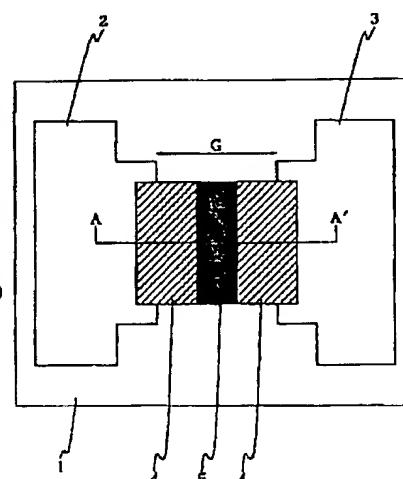
【図20】



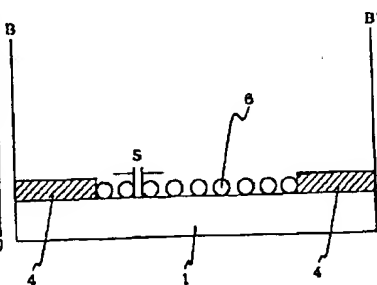
【図25】



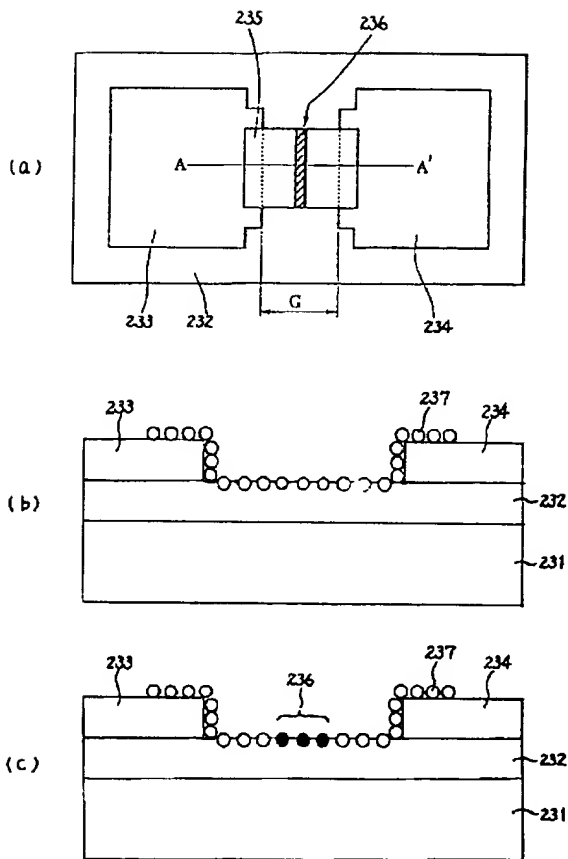
【図27】



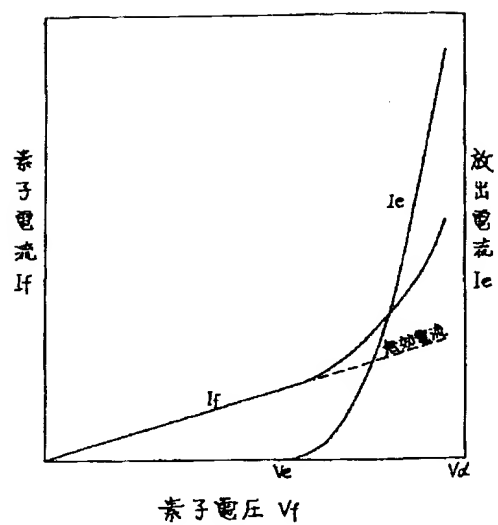
【図29】



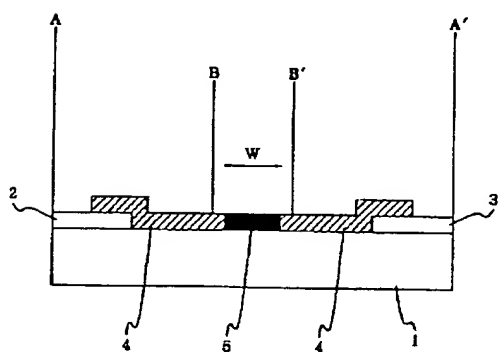
【図23】



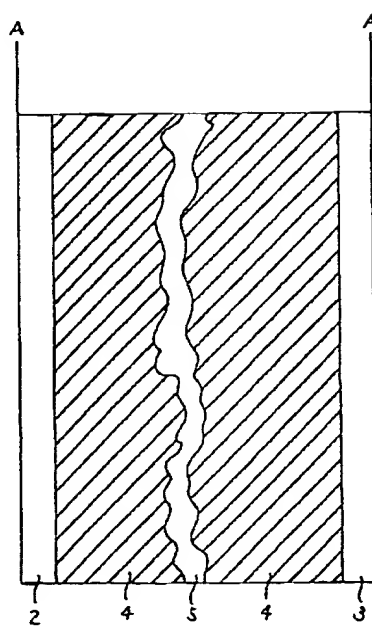
【図26】



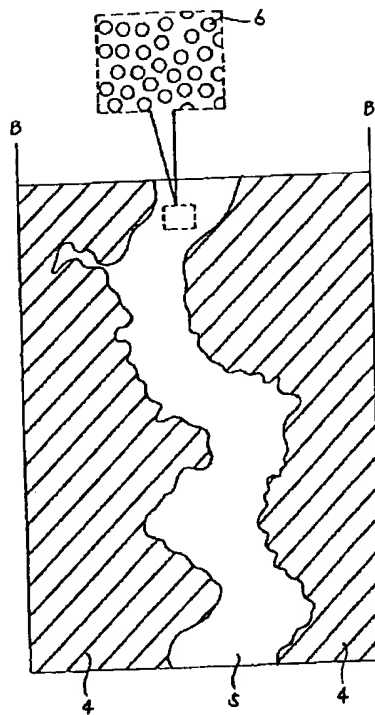
【図28】



【図30】



【図31】



フロントページの続き

(72)発明者 河手 信一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 三道 和宏
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 野村 一郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)